

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 822 698**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **01 04537**

⑤1 Int Cl⁷ : A 61 K 7/13, C 09 B 44/16, C 07 D 403/12, A 61 K 31/501, 31/4439 // (C 07 D 403/12, 233:88, 237:14) (C 07 D 403/12, 233:88, 227:04)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 03.04.01.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 04.10.02 Bulletin 02/40.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : VIDAL LAURENT et DAVID HERVE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤4 NOUVELLE COMPOSITION TINCTORIALE POUR LA TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UN COLORANT MONOAZOIQUE DICATIONIQUE.

⑤7 L'invention a pour objet une nouvelle composition tinctoriale pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, comprenant un colorant monoazoïque dicationique, ainsi que le procédé de teinture la mettant en oeuvre et les composés nouveaux de formule (I).

FR 2 822 698 - A1



**NOUVELLE COMPOSITION TINCTORIALE POUR LA TEINTURE DES
FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UN COLORANT MONOAZOÏQUE
DICATIONIQUE PARTICULIER**

5 L'invention a pour objet une nouvelle composition tinctoriale pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, contenant un colorant monoazoïque dicationique particulier, ainsi que le procédé de teinture des fibres kératiniques mettant en œuvre une telle composition. L'invention a aussi pour objet des colorants monocationiques diazoïques nouveaux.

10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, appelés généralement bases d'oxydation, tels que des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols et des composés hétérocycliques. Ces bases d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement
15 colorés qui, associés à des produits oxydants, donnent naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les
20 métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques tels que des composés indoliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

Ce procédé de coloration d'oxydation consiste à appliquer sur les fibres
25 kératiniques, des bases d'oxydation ou un mélange de bases d'oxydation et de coupleurs avec un agent oxydant, par exemple de l'eau oxygénée, à laisser pauser, puis à rincer les fibres. Les colorations qui en résultent sont permanentes, puissantes, et résistantes aux agents extérieurs, notamment à la lumière, aux intempéries, aux lavages, à la transpiration et aux frottements. Généralement appliquées à pH basique,
30 il permet d'obtenir une teinture et simultanément un éclaircissement de la fibre qui se traduit en pratique par la possibilité d'obtenir une coloration finale plus claire que la couleur d'origine. En outre, l'éclaircissement de la fibre a pour effet avantageux d'engendrer une couleur unie dans le cas des cheveux gris, et dans le cas de cheveux naturellement pigmentés, de faire ressortir la couleur, c'est à dire de la rendre plus
35 visible.

Il est aussi connu de teindre les fibres kératiniques par une coloration directe. Le procédé classiquement utilisé en coloration directe consiste à appliquer sur les fibres kératiniques des colorants directs qui sont des molécules colorées et colorantes ayant une affinité pour les fibres, à laisser pauser, puis à rincer les fibres.

5 Il est connu par exemple d'utiliser des colorants directs du type nitrés benzéniques, anthraquinoniques, nitropyridiniques, des colorants du type azoïques, xanthoniques, acridiniques aziniques ou des colorants triarylméthane.

Les colorations qui en résultent sont des colorations particulièrement chromatique qui sont cependant temporaires ou semi-permanentes car la nature des
10 interactions qui lient les colorants directs à la fibre kératinique, et leur désorption de la surface et/ou du cœur de la fibre sont responsables de leur faible puissance tinctoriale et de leur mauvaise tenue aux lavages ou à la transpiration. Ces colorants directs sont en outre généralement sensibles à la lumière du fait de la faible résistance du chromophore vis-à-vis des attaques photochimiques et conduisent dans le temps à un
15 affadissement de la coloration des cheveux. En outre, leur sensibilité à la lumière est dépendante de leur répartition uniforme ou en agrégats dans la fibre kératinique.

Il est connu d'utiliser des colorants directs en combinaison avec des agents oxydants. Cependant, les colorants directs sont généralement sensibles à l'action des agents oxydants tels que l'eau oxygénée, et les agents réducteurs tels que le bisulfite
20 de sodium, ce qui les rendent généralement difficilement utilisables dans les compositions de teinture directe éclaircissantes à base d'eau oxygénée et à base d'un agent alcalinisant ou dans des compositions de teinture d'oxydation en association avec des précurseurs du type bases d'oxydation ou coupleurs.

Par exemple, il a été proposé dans les demandes de brevets FR-1 584 965
25 et JP-062 711 435 de teindre les cheveux avec des compositions de teinture à base de colorants directs nitrés et/ou de colorants dispersés azoïques et d'eau oxygénée ammoniacale en appliquant sur les cheveux un mélange desdits colorants et dudit oxydant, réalisé juste avant l'emploi. Mais les colorations obtenues se sont révélées insuffisamment tenaces et disparaissent aux shampooings en laissant apparaître
30 l'éclaircissement de la fibre capillaire. Une telle coloration devient inesthétique en évoluant au cours du temps.

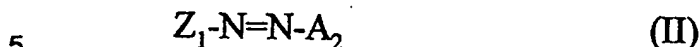
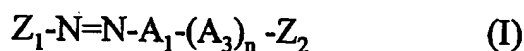
On a également proposé dans les demandes de brevets JP-53 95693 et JP-55 022638 de teindre les cheveux avec des compositions à base de colorants directs cationiques de type oxazine et d'eau oxygénée ammoniacale, en appliquant sur les cheveux, dans une première étape, de l'eau oxygénée ammoniacale, puis dans
5 une seconde étape, une composition à base du colorant direct oxazinique. Cette coloration n'est pas satisfaisante, en raison du fait qu'elle nécessite un procédé rendu trop lent par les temps de pause des deux étapes successives. Si par ailleurs on applique sur les cheveux un mélange extemporané du colorant direct oxazinique avec de l'eau oxygénée ammoniacale, on ne colore pas, ou du moins, on obtient une
10 coloration de la fibre capillaire qui est presque inexistante.

Plus récemment, la demande de brevet FR 2 741 798 a décrit des compositions tinctoriales contenant des colorants directs comportant au moins un atome d'azote quaternisé du type azoïque ou azométhine, lesdites compositions étant à mélanger extemporanément à pH basique à une composition oxydante. Ces
15 compositions permettent d'obtenir des colorations avec des reflets homogènes, tenaces et brillants. Cependant, elles ne permettent pas de teindre les fibres kératiniques avec autant de puissance qu'avec des compositions de coloration d'oxydation.

Il existe donc un réel besoin de rechercher des colorants directs
20 chromatiques qui permettent de teindre les fibres kératiniques aussi puissamment que les colorants d'oxydation, qui soient aussi stables qu'eux à la lumière, soient également résistants aux intempéries, aux lavages et à la transpiration, et en outre, suffisamment stables en présence d'agents oxydants et réducteurs pour pouvoir obtenir simultanément un éclaircissement de la fibre soit par utilisation de
25 compositions directes éclaircissantes les contenant, soit par l'utilisation de compositions de coloration d'oxydation les contenant. Il existe aussi un réel besoin de rechercher des colorants directs qui permettent de teindre les fibres kératiniques pour obtenir une gamme très large de couleurs, en particulier très chromatiques, sans oublier les nuances dites « fondamentale » comme les noirs et les marrons.

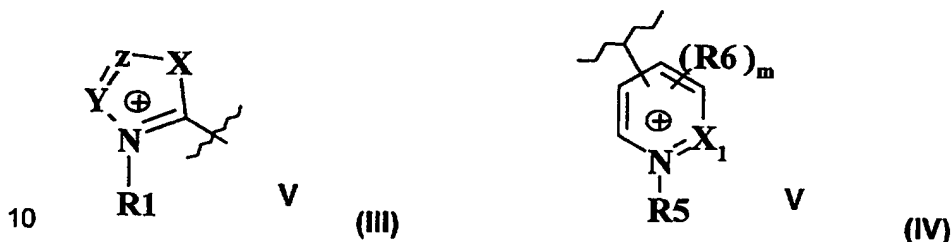
30 Ces buts sont atteints avec la présente invention qui a pour objet une composition pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres

kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant au moins un colorant monoazoïque dicationique de formules (I) ou (II) suivantes :



formules dans lesquelles

- n est égal à 0 ou 1,
- Z_1 représente un radical hétéroaromatique cationique à 5 ou 6 chaînons de formules (III) ou (IV) :



où

- X représente NR_3 , S ou O, Z représente CR_2 ou N et Y représente CR_4 ou N avec les conditions suivantes :

lorsque X est NR_3 , S ou O et Z est CR_2 , alors Y est CR_4 ou N,

lorsque Z est N alors X est S et Y est CR_4

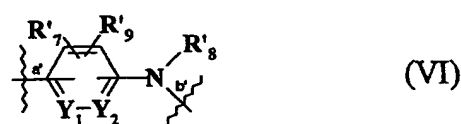
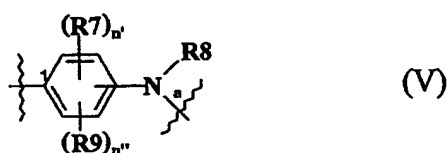
- X_1 représente CR_6 ou N,
- m est un nombre entier égal à 0, 1, 2 ou 3,
- R_1 , R_3 et R_5 représentent indépendamment l'un de l'autre une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_{10} , saturée ou insaturée ; linéaire ou ramifiée pouvant former un cycle carboné ayant de 5 à 7 chaînons, éventuellement aromatique ; un ou plusieurs atomes de carbone pouvant être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, d'halogènes, de soufre ou par un groupement SO_2 , à l'exception du carbone relié à l'atome d'azote du cycle de formule (III) ou (IV) ; les radicaux R_1 , R_3 ou R_5 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;
- R_2 , R_4 et R_6 représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ; une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_{10} , saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée pouvant former un cycle carboné ayant de 5 à 7 chaînons, éventuellement

aromatique ; un ou plusieurs atomes de carbone pouvant être remplacés par un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, ou par un groupement SO_2 ; les radicaux R_2 , R_4 ou R_6 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ; les radicaux R_2 et R_4 peuvent former ensemble un cycle aromatique

5 carboné,

- V représente un anion organique ou minéral,

• A_1 et A_3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical divalent de formules (V) ou (VI)



10

dans lesquelles

- n' est un nombre entier égal à 0, 1, 2 ou 3,
- n'' est un nombre entier égal à 0 ou 1,
- $\text{Y}_1\text{-Y}_2$ représente C-N ou N-N,

15

- lorsque $n = 0$, alors la liaison a du groupement A_1 de la formule (V) est relié à la fonction Z_2 de la formule (I) ou,

- lorsque $n = 0$, alors la liaison b' du groupement A_1 de la formule (VI) est reliée à la fonction Z_2 de la formule (I),

- lorsque $n = 1$, alors la liaison a du groupement A_1 de la formule (V) est reliée au C_1 du groupement A_3 de formule (V), la liaison a du groupement A_3 de formule (V) étant reliée à la fonction Z_2 de la formule (I) ou,

20

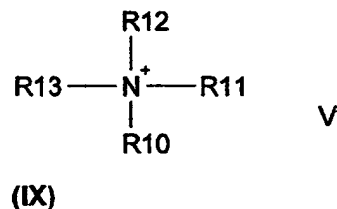
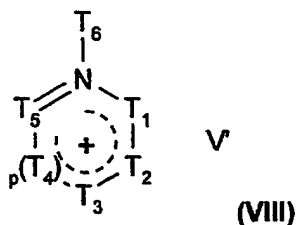
- lorsque $n = 1$, alors la liaison a du groupement A_1 de la formule (V) est reliée au carbone porteur de la liaison a' du groupement A_3 de la formule (VI), la liaison b' étant reliée à la fonction Z_2 de la formule (I),

- lorsque $n = 1$, alors la liaison b' du groupement A_1 de la formule (VI) est reliée au carbone C_1 du groupement A_3 de formule (V), la liaison a étant reliée à la fonction Z_2 de la formule (I) ou,
- lorsque $n = 1$, alors la liaison b' du groupement A_1 de la formule (VI) est reliée au carbone porteur de la liaison a' du groupement A_3 de formule (VI), la liaison b' du groupement A_3 de la formule (VI) étant reliée à la fonction Z_2 de la formule (I),
- R_8 et R'_8 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe non cationique choisi parmi un atome hydrogène, une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_{10} , linéaire ou ramifiée pouvant former un cycle carboné ayant de 5 à 7 chaînons, éventuellement aromatique ; un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne hydrocarbonée pouvant être remplacés par un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, ou par un groupement SO_2 à l'exception du carbone relié à l'atome d'azote ; les radicaux R_8 ou R'_8 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;
- R_7 , R_8 , R'_7 et R'_8 représente indépendamment l'un de l'autre un groupe non cationique tel que défini pour R_2 ou un groupe cationique Z_3 , à la condition qu'un seul des groupes R_7 , R_8 , R'_7 et R'_8 est cationique
- R_7 avec R_8 , respectivement R'_7 avec R'_8 peuvent former ensemble un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons saturé,
- Z_3 est un groupe cationique représenté par la formule (VII) suivante



dans laquelle :

- B représente une chaîne hydrocarbonée comportant de 1 à 15 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 7 chaînons éventuellement aromatiques, et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, de soufre, ou par un radical SO_2 à l'exception du carbone relié à l'atome d'azote ; B ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso,
- le radical B est relié à D par l'un quelconque des atomes du radical D,
- n''' peut prendre la valeur 0 ou 1,
- D est choisi parmi les groupes cationiques de formules (VIII) et (IX) suivantes :



dans lesquelles :

- p peut prendre la valeur 0 ou 1 ;
- T₁, T₂, T₃ et T₄, indépendamment les uns des autres, représentent un atome d'oxygène ; un atome de soufre ; un atome d'azote non substitué ou substitué par un radical R₁₄ ; ou un atome de carbone non substitué ou substitué par un ou deux radicaux R₁₄, identiques ou différents ;
- T₅ représente un atome d'azote ; ou un atome de carbone non substitué ou substitué par un radical R₁₄ ;
- T₆ peut prendre les mêmes significations que celles indiquées ci-dessous pour le radical R₁₄, étant entendu que T₆ est différent d'un atome d'hydrogène ;
- T₁ ou T₅ peuvent, en outre, former avec T₆ un cycle saturé ou insaturé comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant non substitué ou substitué par un ou deux radicaux R₁₄ identiques ou différents ;
- deux des radicaux adjacents T₁, T₂, T₃, T₄ et T₅ peuvent en outre former un cycle comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant indépendamment représenté par un atome de carbone non substitué ou substitué par un ou deux radicaux R₁₄ identiques ou différents, un atome d'azote substitué ou non substitué par un radical R₁₄, un atome d'oxygène ou un atome de soufre ;
- R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃ et R₁₄, identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ; une chaîne hydrocarbonée comportant de 1 à 10 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée, éventuellement aromatiques, et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, de soufre, ou par un groupe SO₂, et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être

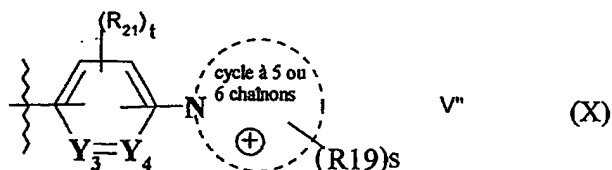
substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit radical ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;

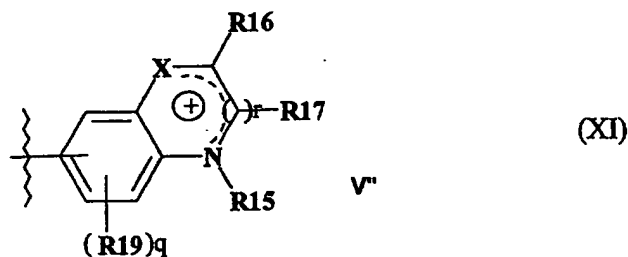
- R_{10} , R_{11} et R_{12} peuvent également former, deux à deux avec l'atome d'azote quaternaire auquel ils sont rattachés, un ou plusieurs cycles saturés comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant indépendamment représenté par un atome de carbone non substitué ou substitué par un ou deux radicaux R_{14} identiques ou différents, un atome d'azote non substitué ou substitué par un radical R_{14} , un atome d'oxygène, ou un atome de soufre,

- lorsque $n''' = 0$, alors le groupement de formule (IX) peut être relié au composé de formule (V) et (VI) directement par l'atome d'azote de l'ammonium quaternaire, R_{13} représentant dans ce cas une simple liaison, - V' représente un anion organique ou minéral,

• Z_2 représente une chaîne hydrocarbonée en C_1-C_{10} , linéaire ou ramifiée pouvant former un cycle carboné ayant de 5 à 7 chaînons, éventuellement aromatique ; un ou plusieurs atomes de carbone pouvant être remplacés par un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou par un groupement SO_2 . ledit radical Z_2 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ; un groupe cationique Z_3 tel que défini ci-dessus, avec la réserve que Z_2 n'est pas cationique lorsque R_7 , R_9 , R_7' ou R_9' est cationique,

• A_2 représente un radical de formule (X) correspondant à un radical aromatique carboné, pyridinique ou pyridazinique substitué par un radical hétéroaromatique cationique à 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux R_{19} de même définition que R_2 ; un radical de formule (XI) :





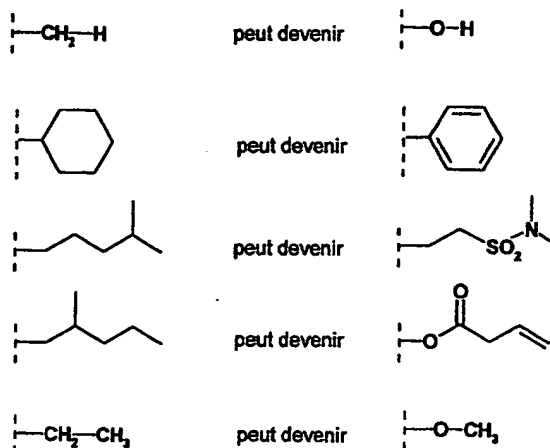
dans lesquelles

- r est un entier égal à 0 ou 1,
- 5 - q est un entier égal à 0, 1, 2 ou 3,
- s est un entier égal à 0, 1, 2, 3, 4 ou 5,
- t est un entier égal à 0, 1 ou 2.
- $Y_3=Y_4$ représente $C=C$, $C=N$ ou $N=N$,
- si $r = 0$ alors X représente O , S , NR_{18} , CR_{20} ,
- 10 - si $r = 1$ alors X représente CR_{20} ,
- R_{15} et R_{18} ont la même définition que R_1 définie ci-dessus,
- R_{16} , R_{17} , R_{19} , R_{20} et R_{21} ont la même définition que R_2 définie ci-dessus,
- V'' représente un anion organique ou minéral,

avec la condition que dans la formule (I) un des groupes A_1 , Z_2 et A_3 est un groupe cationique.

15 Selon l'invention, lorsqu'il est indiqué pour les groupes R_1 , R_3 , R_5 , R_2 , R_4 , R_6 , R_8 , R_8' , R_7 , R_7' , R_9 , R_9' , B , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} , Z_2 qu'un ou plusieurs des atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, d'halogène, de soufre ou par un groupement SO_2 , et/ou que ces groupes sont insaturés, cela signifie

20 que l'on peut, à titre d'exemple, faire les transformations suivantes :



Selon la présente invention, les radicaux R_1 , R_3 et R_5 sont de préférence choisis parmi un radical alkyle ou alcényle en C_1 - C_4 pouvant être substitué par un ou plusieurs substituants hydroxy, amino éventuellement substitué, carboxyl, sulfonique; un radical phényle pouvant être substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, un ou plusieurs groupes alkyle en C_1 - C_4 , alkoxy en C_1 - C_4 , amino, hydroxy, trifluorométhyle, alkylamino en C_1 - C_4 , carboxy ou sulfonyle; un radical benzyle pouvant être substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, un ou plusieurs groupes alkyle en C_1 - C_4 , alkoxy en C_1 - C_4 , amino, trifluorométhyle ;; un hétérocycle choisi parmi l'imidazole, le thiazole, la pyridine ou la pyrimidine; un radical $(CH_2)_p$ -T- $(CH_2)_q$ - V_1R' où p et q sont entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3, R' représente H ou méthyle et T et V_1 désignent indépendamment un atome d'oxygène ou un radical NR'' avec R'' désignant un hydrogène ou un méthyle.

Selon la présente invention définie ci-dessus, on préfère pour R_1 , R_3 et R_5 plus particulièrement les radicaux méthyle; éthyle; hydroxyéthyle; aminoéthyle; carboxyméthyle; carboxyéthyle; phényle; benzyle; les hétérocycles choisis parmi pyridyle, imidazolyle, pyrimidinyle.

Plus particulièrement, les radicaux R_1 et R_3 sont choisis parmi les groupes méthyle; éthyle; phényle; hydroxyéthyle; aminoéthyle; carboxyméthyl; carboxyéthyle.

Les radicaux R_2 , R_4 et R_6 sont de préférence choisis parmi un atome d'hydrogène; un radical alkyle par exemple méthyle, éthyle; un radical alkyle

substitué par un ou plusieurs hydroxy, amino ou un halogène comme hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1,2-dihydroxypropyle, 2,3-dihydroxypropyle, aminométhyle, aminoéthyle, aminopropyle ; trifluorométhyle ; un radical phényle pouvant être substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les radicaux

5 alkyle, hydroxy, amino, alcoxy, carboxyle, trifluorométhyle, sulfonique ; les radicaux benzyle et les benzyles substitués par un alcoxy, par exemple méthoxy, ou hydroxy notamment 2-méthoxybenzyle, 3-méthoxybenzyle, 4-méthoxybenzyle, 2-hydroxybenzyle, 3-hydroxybenzyle, 4-hydroxybenzyle ; un hétérocycle choisi parmi N-pyrrolidinyle, N-pipéridinyle, N-morpholine, N-pipérazinyle ou N-imidazolyle ; un radical

10 alcoxy comme méthoxy ou éthoxy ; un radical phosphonyle ; un radical siloxy un radical amino ; un radical (di)alkylamino en C_1-C_4 ; un radical acyle ; un radical acylamino ; un radical sulfonamide ; un radical uréido ; un radical sulfonylamino.

Les radicaux R_2 , R_4 et R_6 préférés sont l'hydrogène ; un radical alkyle choisi parmi méthyle, éthyle ; un radical alkyle substitué choisi parmi trifluorométhyle ;

15 hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, aminométhyle, aminoéthyle ; un benzyle ; un phényl éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux méthyle, hydroxy, amino, méthoxy ; 2-méthoxybenzyle ; 4-méthoxybenzyle ; 2-hydroxybenzyle ; 4-hydroxybenzyle ; un hétérocycle choisi parmi pyrrolidinyle, pipéridinyle ; un radical méthoxy ; un radical acyle ; ; un radical amino ; un radical

20 (di)alkylamino en C_1-C_4 . Plus particulièrement, les radicaux R_2 , R_4 et R_6 sont choisis parmi l'hydrogène ; méthyle ; éthyle ; trifluorométhyle ; phényle ; pyrrolidinyle ; méthoxy ; amino.

R_8 et R_8' sont de préférence choisis parmi un radical alkyle ou alcényle en C_1-C_4 pouvant être substitué par un ou plusieurs substituants hydroxy, amino

25 éventuellement substitué, carboxyl ; un radical phényle pouvant être substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , amino, hydroxy, trifluorométhyle, alkylamino en C_1-C_4 , carboxy ou sulfonyl ; un hétérocycle choisi parmi l'imidazole, le thiazole, la pyridine ou la pyrimidine ; un radical

(CH_2)_p-T-(CH_2)_q-V₁R' où p et q sont entiers, identiques ou différents, compris entre 1

30 et 3, R' représente H ou méthyle et T et V₁ désignent indépendamment un atome d'oxygène ou un radical NR'' avec R'' désignant un hydrogène ou un méthyle.

Selon la présente invention définie ci-dessus, on préfère pour R_8 , R'_8 plus particulièrement les radicaux Hydrogène ; méthyle ; éthyle ; hydroxyéthyle ; aminoéthyle ; carboxyméthyle ; carboxyéthyle ; phényle ; les hétérocycles choisis parmi pyridynyle, imidazolyle, pyrimidinyle. Plus particulièrement, les radicaux R_8 et R'_8 sont choisis parmi les groupes hydrogène ; méthyle ; éthyle ; phényle ; hydroxyéthyle ; aminoéthyle ; carboxyméthyl ; carboxyéthyle.

B est de préférence choisi parmi un radical alkyle éventuellement substitué choisi parmi méthyle, éthyle, propyle ; hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, aminométhyle, aminoéthyle ; un méthoxybenzyle ; un hétérocycle choisi parmi pipérazinyle. Plus particulièrement, le radical B est choisi parmi méthyle ; éthyle ; propyle ; phényle ; pypérazinyle ; triazine.

R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} et R_{14} sont de préférence choisis parmi un hydrogène ; un radical alkyle ou alcényle en C_1 - C_4 pouvant être substitué par un substituant hydroxy, amino éventuellement substitué ; un radical phényle pouvant être substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, un ou plusieurs groupes alkyle en C_1 - C_4 , alkoxy en C_1 - C_4 , amino, hydroxy, trifluorométhyle, alkylamino en C_1 - C_4 , carboxy ou sulfonyl ; un radical benzyle pouvant être substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, un ou plusieurs groupes alkyle en C_1 - C_4 , alkoxy en C_1 - C_4 , amino, trifluorométhyle ; un radical (poly)aminoalkyl en C_1 - C_4 ; un radical $(CH_2)_p-T-(CH_2)_q-VR'$ où p et q sont entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3, R' représente H ou méthyle et T et V désignent indépendamment un atome d'oxygène ou un radical NR'' avec R'' désignant un hydrogène ou un méthyle, un radical sulfonyl.

Selon la présente invention définie ci-dessus, on préfère pour R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} et R_{14} plus particulièrement les radicaux méthyle ; éthyle ; isopropyle ; hydroxyéthyle ; aminoéthyle ; phényle ; benzyle ; les hétérocycles choisis parmi pyridynyle, imidazolyle, pyrimidinyle. Plus particulièrement, les radicaux R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} et R_{14} sont choisis parmi les groupes méthyle ; éthyle ; phényle ; hydroxyéthyle ; aminoéthyle ; carboxyméthyl ; carboxyéthyle.

Z1 est de préférence choisi parmi le groupe constitué des radicaux imidazolinium, triazolinium, thiazolinium, pyridinium, pyridazinium éventuellement substitué sur les atomes de carbone du cycle par un méthyl, un méthoxy, un carboxy,

un amino, un phényl, une pyrrolidine et sur l'atome d'azote par un méthyl, un 2-hydroxyethyl, un carboxyméthyl, un carboxyethyl.

Z_2 est de préférence choisi parmi les radicaux imidazolium, pyridinium, pyridazinium, pyrimidinium, pyrazinium.

- 5 A_2 est de préférence choisi parmi les radicaux pyrazolyle, pyrrolyle, imidazolyle, triazolyle, thiadiazolyle, pyridazinyle, et pyrazinyle éventuellement substitué.

- A_1 , A_3 représentent indépendamment l'un de l'autre un radical aniline, aminopyridinyle, aminopyridazinyle éventuellement substitué par un atome
10 d'hydrogène, par un radical alkyle par exemple choisi parmi méthyle, éthyle, un alkyl substitué par exemple hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1,2-dihydroxypropyle, 2,3-dihydroxypropyle, aminométhyle, aminoéthyle, aminopropyle ;
par un radical trifluorométhyle ; par un hétérocycle choisi parmi N-pyrrolidinyle, N-pipéridinyle, N-morpholine, N-pipérazinyle ou N-imidazolyle, par un radical alcoxy
15 comme méthoxy ou éthoxy, par un radical phosphonyle, par un radical siloxy, par un radical 1,2-diaminoéthyle, par un radical 2,3-diaminopropyle, par un radical acyle, par un radical acylamino, par un radical sulfonamide, par un radical uréido, par un radical sulfonylamino.

- Les couples (A_1 , A_3) préférés sont choisis parmi (radical aniline, radical
20 aniline), (radical aniline, radical aminopyridinyle), (radical aminopyridinyle, radical aniline), De façon indépendante, chacun des radicaux constituant ces couples, est éventuellement substitué par un atome d'hydrogène, ou par un radical alkyle choisi parmi méthyle, éthyle, ou par un radical alkyle éventuellement substitué choisi parmi hydroxyméthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, aminométhyle, 2-aminoéthyle, 1,2-
25 diaminoéthyle, 2,3-diaminopropyle ou par un hétérocycle choisi parmi pyrrolidinyle, pipéridinyle, ou par un radical méthoxy ; amino ; méthylamino ; diméthylamino ; 2-hydroxyethylamino

- On choisira plus particulièrement les couples (A_1 , A_3) suivants : (radical aniline, radical aniline) éventuellement substitué par un radical méthyle, éthyle, ou par
30 un radical hydroxyméthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, aminométhyle, 2-aminoéthyle, 1,2-diaminoéthyle, 2,3-diaminopropyle ou par un radical pyrrolidinyle, pipéridinyle, ou par un radical méthoxy ; amino ; méthylamino ; diméthylamino ; 2-hydroxyethylamino

Dans le cadre de l'invention, les anions organiques ou minéraux des formules (I) ou (II) peuvent être choisis parmi un halogénure tel que chlorure, bromure, fluorure, iodure ; un hydroxyde ; un sulfate ; un hydrogénosulfate ; un alkyl(C₁-C₆)sulfate tel que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate ; un acétate ; un
5 tartrate ; un oxalate ; un alkyl(C₁-C₆)sulfonate tel que méthylsulfonate ; un arylsulfonate substitué ou non substitué par un radical alkyle en C₁-C₄ tel que par exemple un 4-toluylsulfonate.

La concentration en colorant cationique azoïque de formule (I) peut varier entre 0,001 et 5% en poids environ par rapport au poids total de la composition
10 tinctoriale, et de préférence entre environ 0,05 et 2%.

La composition de l'invention peut de plus comprendre un agent oxydant. Cet agent oxydant peut être n'importe quel agent oxydant utilisé de façon classique pour la décoloration des fibres kératiniques. L'agent oxydant est choisi de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins,
15 les persels tels que les perborates et les persulfates. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée.

La composition selon l'invention peut de plus comprendre une base d'oxydation. Cette base d'oxydation peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation, par exemple les
20 paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl
25 paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-chloro
30 aniline, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl

paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la
5 N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4 aminophenyl pyrrolidine, le 2 thiényl paraphénylène diamine, le 2- β hydroxyéthylamino 5-amino toluène et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine,
10 la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide
15 sont particulièrement préférées.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phénoxy)-3,6-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.
20

Parmi les para-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.
25

Parmi les ortho-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.
30

Parmi les bases hétérocycliques, on peut citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino
5 pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2 359 399 ; JP 88-169 571 ; JP 05 163 124 ; EP 0 770
10 375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-
15 diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-
20 amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine et leurs sels d'addition avec un acide et leurs formes tautomères, lorsqu'il
25 existe un équilibre tautomérique.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl
30 pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole,

le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, 5 le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

10 La composition selon l'invention peut contenir de plus un ou plusieurs coupleurs conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres kératiniques. Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphthaléniques et les coupleurs hétérocycliques.

15 A titre d'exemple, on peut citer le 2-méthyl 5-aminophénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 6-chloro-2-méthyl-5-aminophénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxybenzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4- 20 diaminophénoxy) propane, la 3-uréido aniline, le 3-uréido 1-diméthylamino benzène, le sésamol, le 1- β -hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l' α -naphtol, le 2 méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, la 6-hydroxy benzomorpholine la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-(β -hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylène dioxybenzène, le 25 2,6-bis-(β -hydroxyéthylamino)toluène et leurs sels d'addition avec un acide.

Dans la composition de la présente invention, le ou les coupleurs sont en général présents en quantité comprise entre 0,001 et 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et plus préférentiellement de 0,005 à 6 %. La ou les bases d'oxydation sont présentes en quantité de préférence comprise entre 0,001 à 10 30 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et plus préférentiellement de 0,005 à 6 %.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention pour les bases d'oxydation et les coupleurs sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre contenir des colorants directs différents de ceux de formule (I), ces colorants pouvant notamment être choisis parmi les colorants nitrés de la série benzénique, les colorants directs cationiques, les colorants directs azoïques, les colorants directs méthiniques.

Le milieu approprié pour la teinture appelé aussi support de teinture est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C_1-C_4 , tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

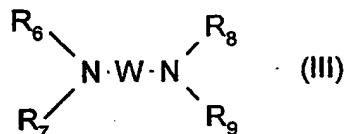
Ces adjuvants ci dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses
5 attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté
10 à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique,
15 l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et
20 les composés de formule (III) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₆, R₇, R₈ et R₉, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou
25 hydroxyalkyle en C₁-C₄.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment
des cheveux humains.

L'invention a aussi pour objet un procédé de teinture directe qui comprend l'application d'une composition tinctoriale contenant un colorant de formule (I) telle que définie précédemment sur les fibres kératiniques. Après un temps de pause, les fibres kératiniques sont rincées laissant apparaître des fibres colorées.

- 5 L'application sur les fibres de la composition tinctoriale contenant le colorant cationique azoïque de formule (I) peut être mise en œuvre en présence d'agent oxydant ce qui provoque la décoloration de la fibre. Cet agent oxydant peut être ajouté à la composition contenant le colorant cationique azoïque au moment de l'emploi ou directement sur la fibre kératinique. Selon un mode de réalisation particulier,
- 10 la composition contenant le colorant cationique azoïque de formule (I) est exempte de base d'oxydation et de coupleur.

- L'invention a aussi pour objet un procédé de teinture d'oxydation permanente qui comprend l'application sur les fibres d'une composition tinctoriale qui comprend un colorant de formule (I), au moins une base d'oxydation et optionnellement
- 15 au moins un coupleur, en présence d'un agent oxydant.

La base d'oxydation, le coupleur et l'agent oxydant sont tels que définis précédemment.

- Dans le cadre de la teinture d'oxydation permanente, il est aussi possible d'utiliser comme agent oxydant des enzymes parmi lesquelles on peut citer les
- 20 peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases.

- La couleur peut être révélée à pH acide, neutre ou alcalin et l'agent oxydant peut être ajouté à la composition de l'invention juste au moment de l'emploi ou il peut être mis en œuvre à partir d'une composition oxydante le contenant, appliquée sur les
- 25 fibres simultanément ou séquentiellement à la composition tinctoriale.

- Dans le cas de la teinture d'oxydation permanente ou de la teinture directe, la composition tinctoriale est mélangée, de préférence au moment de l'emploi, à une composition contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, cet agent oxydant étant présent en une quantité suffisante pour développer
- 30 une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques. Après un temps de pause de 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes

environ, les fibres kératiniques sont rincées, lavées au shampoing, rincées à nouveau puis séchées.

La composition oxydante peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que
5 définis précédemment.

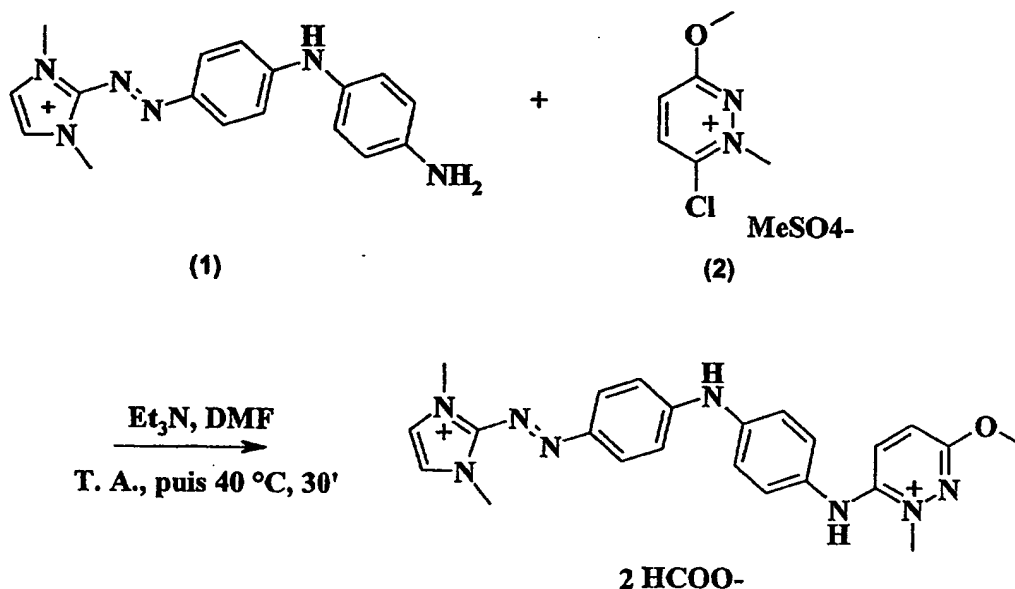
Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il peut être ajusté à la valeur désirée au
10 moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres
15 kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture dans lequel un premier compartiment renferme la composition tinctoriale de l'invention et un deuxième compartiment renferme la composition oxydante. Ce dispositif peut être équipé d'un moyen permettant de délivrer sur les
20 cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Enfin l'invention a également pour objet les colorants azoïques cationiques de formule (I) ou (II) telle que définie précédemment. Ces composés peuvent être obtenus à partir des procédés de préparation décrits par exemple dans les documents
25 EP 810824, GB 9619573, RO 106572, J.Chem. Res., Synop. (1998), (10), 648-649, DE 19721619, US 5852179, Synth. Commun 1999, 29(13), 2271-2276

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES DE SYNTHÈSE**Exemple n°1 : préparation d'un composé de formule :**

5

Dans un ballon tout équipé on charge 0,05 g de composé (1), 0,04 g de composé (2), 0,3 ml de triéthylamine et 0.8 ml de DMF sec. Le mélange est laissé à température ambiante pendant 1 heure puis porté à 45°C. Le mélange réactionnel est ensuite filtré sur bûchner. Le précipité est lavé avec quelques gouttes d'éthanol. Un volume V d'acétate d'éthyle est alors ajouté à la solution filtrée. Un nouveau précipité est formé puis filtré sur bûchner. Celui-ci est alors séché sous vide. Après purification, une poudre de couleur rouge très foncée brillante est obtenue. On obtient ainsi un colorant donnant une teinture fushia

10

15

Les caractéristiques en absorption UV de ce produit sont les suivantes :

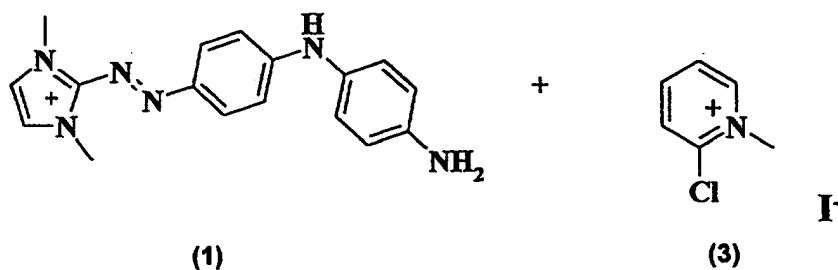
UV (acétonitrile-eau 50/50) $\lambda_{\text{max}} = 513 \text{ nm}$

Analyses :

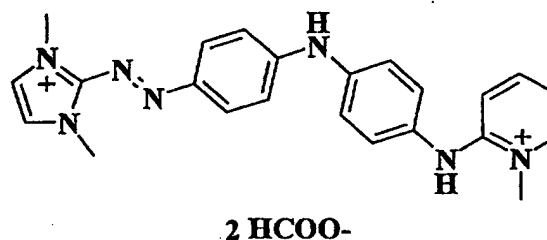
20

RMN 1H : (400MHz-DMSO) ppm :

3.99 (s-3H) ; 4.02 (s-3H) ; 4.11(s-3H) ; 7.24(d-2H, J = 9.13 Hz) ; 7.30 (m-3H) ; 7.45 (d-2H, J = 9.75 Hz) ; 7.63 (s-2H) ; 8.05 (d-2H, J = 12 Hz)

Exemple n°2 : préparation d'un composé de formule :

$\xrightarrow{\text{Et}_3\text{N, DMF}}$
T. A., puis 40 °C, 30'



- 5 Dans un ballon tout équipé on charge 0,05 g de composé (1), 0,037 g de composé (3), 0,3 ml de triéthylamine et 0,8 ml de DMF sec. Le mélange est laissé à température ambiante pendant 1 heure puis porté à 45°C. Le mélange réactionnel est ensuite filtré sur bûchner. Le précipité est lavé avec quelques gouttes d'éthanol. Un volume V d'acétate d'éthyle est alors ajouté à la solution filtrée. Un nouveau précipité
- 10 est formé puis filtré sur bûchner. Celui-ci est alors séché sous vide. Après purification, une poudre de couleur rouge très foncée brillante est obtenue.

Les caractéristiques en absorption UV de ce produit sont les suivantes :

UV (acétonitrile-eau 50/50) $\lambda_{\text{max}} = 516 \text{ nm}$

15

Analyses :

Masse ESI+ : $m/z = 398[\text{M}^{2+}]$
 $m/z = 200[\text{M}^{2+}/2 + \text{H}]$

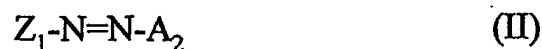
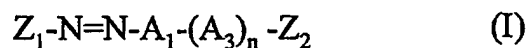
20 RMN 1H : (400MHz-DMSO) ppm :

4.01 (s-6H) ; 7.09 (m-1H) ; 7.30(m-1H) ; 7.44 (m-5H) ; 7.74 (s-2H) ; 8 (m-4H) ; 8.36 (m-1H) ; 10.14 (s-2H).

On obtient ainsi un colorant donnant une teinture fushia.

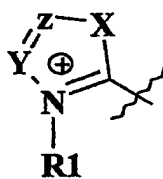
REVENDECATIONS

1. Composition pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant au moins un colorant monoazoïque dicationique de formules (I) ou (II) suivantes :

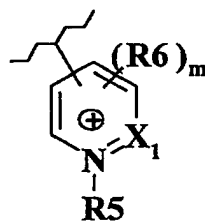


formules dans lesquelles

- 10 • n est égal à 0 ou 1,
• Z_1 représente un radical hétéroaromatique cationique à 5 ou 6 chaînons de formules (III) ou (IV) :



V
(III)



V
(IV)

où

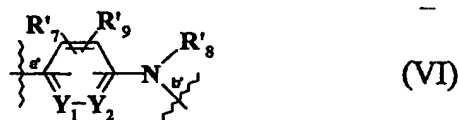
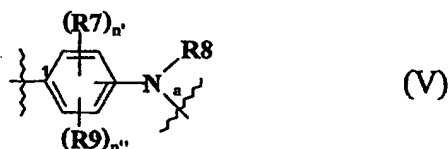
- 15 - X représente NR_3 , S ou O, Z représente CR_2 ou N et Y représente CR_4 ou N avec les conditions suivantes :
- lorsque X est NR_3 , S ou O et Z est CR_2 alors Y est CR_4 ou N,
lorsque Z est N alors X est S et Y est CR_4
- X_1 représente CR_6 ou N,
- 20 - m est un nombre entier égal à 0, 1, 2 ou 3,
- R_1 , R_3 et R_5 représentent indépendamment l'un de l'autre une chaîne hydrocarbonée en C_1-C_{10} , saturée ou insaturée ; linéaire ou ramifiée pouvant former un cycle carboné ayant de 5 à 7 chaînons, éventuellement aromatique ; un ou plusieurs atomes de carbone pouvant être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote,
- 25 d'halogènes, de soufre ou par un groupement SO_2 , à l'exception du carbone relié à l'atome d'azote du cycle de formule (III) ou (IV) ; les radicaux R_1 , R_3 ou R_5 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;

- R_2 , R_4 et R_6 représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ; une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_{10} , saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée pouvant former un cycle carboné ayant de 5 à 7 chaînons, éventuellement aromatique ; un ou plusieurs atomes de carbone pouvant être remplacés par un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, ou par un groupement SO_2 ; les radicaux R_2 , R_4 ou R_6 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ; les radicaux R_2 et R_4 peuvent former ensemble un cycle aromatique carboné,

- V représente un anion organique ou minéral,

10

- A_1 et A_3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical divalent de formules (V) ou (VI)



dans lesquelles

- 15 - n' est un nombre entier égal à 0, 1, 2 ou 3,
- n'' est un nombre entier égal à 0 ou 1,
- Y_1 - Y_2 représente C-N ou N-N,
- lorsque $n = 0$, alors la liaison a du groupement A_1 de la formule (V) est relié à la fonction Z_2 de la formule (I) ou,
- 20 - lorsque $n = 0$, alors la liaison b' du groupement A_1 de la formule (VI) est reliée à la fonction Z_2 de la formule (I),
- lorsque $n = 1$, alors la liaison a du groupement A_1 de la formule (V) est reliée au C_1 du groupement A_3 de formule (V), la liaison a du groupement A_3 de formule (V) étant reliée à la fonction Z_2 de la formule (I) ou,

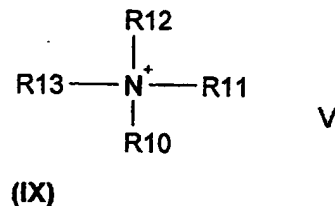
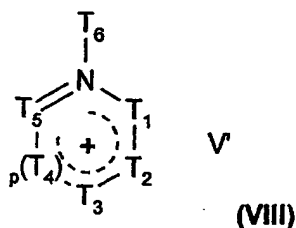
- lorsque $n = 1$, alors la liaison a du groupement A_1 de la formule (V) est reliée au carbone porteur de la liaison a' du groupement A_3 de la formule (VI), la liaison b' étant reliée à la fonction Z_2 de la formule (I),
- lorsque $n = 1$, alors la liaison b' du groupement A_1 de la formule (VI) est reliée au carbone C_1 du groupement A_3 de formule (V), la liaison a étant reliée à la fonction Z_2 de la formule (I) ou,
- lorsque $n = 1$, alors la liaison b' du groupement A_1 de la formule (VI) est reliée au carbone porteur de la liaison a' du groupement A_3 de formule (VI), la liaison b' du groupement A_3 de la formule (VI) étant reliée à la fonction Z_2 de la formule (I),
- 10 - R_8 et R'_8 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe non cationique choisi parmi un atome hydrogène, une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_{10} , linéaire ou ramifiée pouvant former un cycle carboné ayant de 5 à 7 chaînons, éventuellement aromatique ; un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne hydrocarbonée pouvant être remplacés par un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, ou par un
- 15 groupement SO_2 à l'exception du carbone relié à l'atome d'azote ; les radicaux R_8 ou R'_8 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;
- R_7 , R_9 , R'_7 et R'_9 représente indépendamment l'un de l'autre un groupe non cationique tel que défini pour R_2 ou un groupe cationique Z_3 , à la condition qu'un seul des groupes R_7 , R_9 , R'_7 et R'_9 est cationique,
- 20 - R_7 avec R_9 , respectivement R'_7 avec R'_9 peuvent former ensemble un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons saturé,
- Z_3 est un groupe cationique représenté par la formule (VII) suivante



dans laquelle :

- 25 - B représente une chaîne hydrocarbonée comportant de 1 à 15 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée, pouvant former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 7 chaînons éventuellement aromatiques, et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, de soufre, ou par un radical SO_2 à l'exception du
- 30 carbone relié à l'atome d'azote ; B ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso,
- le radical B est relié à D par l'un quelconque des atomes du radical D,

- n''' peut prendre la valeur 0 ou 1,
- D est choisi parmi les groupes cationiques de formules (VIII) et (IX) suivantes :



dans lesquelles :

- 5 - p peut prendre la valeur 0 ou 1 ;
- T_1 , T_2 , T_3 et T_4 , indépendamment les uns des autres, représentent un atome d'oxygène ; un atome de soufre ; un atome d'azote non substitué ou substitué par un radical R_{14} ; ou un atome de carbone non substitué ou substitué par un ou deux radicaux R_{14} , identiques ou différents ;
- 10 - T_5 représente un atome d'azote ; ou un atome de carbone non substitué ou substitué par un radical R_{14} ;
- T_6 peut prendre les mêmes significations que celles indiquées ci-dessous pour le radical R_{14} , étant entendu que T_6 est différent d'un atome d'hydrogène ;
- 15 - T_1 ou T_5 peuvent, en outre, former avec T_6 un cycle saturé ou insaturé comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant non substitué ou substitué par un ou deux radicaux R_{14} identiques ou différents ;
- deux des radicaux adjacents T_1 , T_2 , T_3 , T_4 et T_5 peuvent en outre former un cycle comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant indépendamment
- 20 représenté par un atome de carbone non substitué ou substitué par un ou deux radicaux R_{14} identiques ou différents, un atome d'azote substitué ou non substitué par un radical R_{14} , un atome d'oxygène ou un atome de soufre ;
- R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} et R_{14} , identiques ou différents représentent un atome
- 25 d'hydrogène ; une chaîne hydrocarbonée comportant de 1 à 10 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée, éventuellement aromatiques, et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome

d'oxygène, d'azote, de soufre, ou par un groupe SO_2 , et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit radical ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;

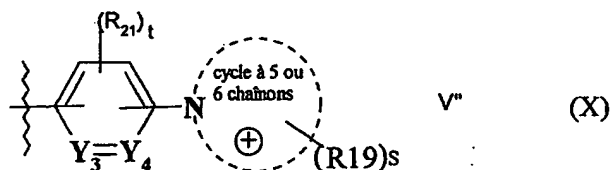
- 5 - R_{10} , R_{11} et R_{12} peuvent également former, deux à deux avec l'atome d'azote quaternaire auquel ils sont rattachés, un ou plusieurs cycles saturés comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant indépendamment représenté par un atome de carbone non substitué ou substitué par un ou deux radicaux R_{14} identiques ou différents, un atome d'azote non substitué ou substitué par un radical R_{14} , un atome d'oxygène, ou un atome de soufre,

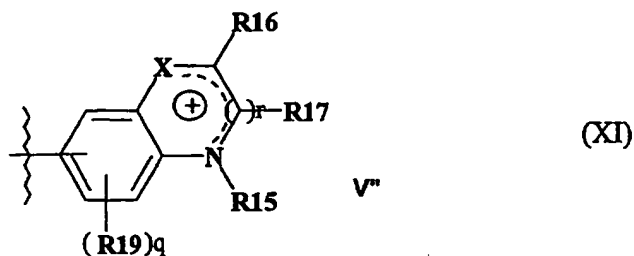
- lorsque $n''' = 0$, alors le groupement de formule (IX) peut être relié au composé de formule (V) et (VI) directement par l'atome d'azote de l'ammonium quaternaire, R_{13} représentant dans ce cas une simple liaison,

- 15 - V' représente un anion organique ou minéral,

- Z_2 représente une chaîne hydrocarbonée en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, linéaire ou ramifiée pouvant former un cycle carboné ayant de 5 à 7 chaînons, éventuellement aromatique ; un ou plusieurs atomes de carbone pouvant être remplacés par un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou par un groupement SO_2 . ledit radical Z_2 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ; un groupe cationique Z_3 tel que défini ci-dessus, avec la réserve que Z_2 n'est pas cationique lorsque R_7 , R_8 , R_7' ou R_8' est cationique,

- A_2 représente un radical de formule (X) correspondant à un radical aromatique carboné, pyridinique ou pyridazinique substitué par un radical hétéroaromatique cationique à 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux R_{19} de même définition que R_2 ; un radical de formule (XI) :





dans lesquelles

- r est un entier égal à 0 ou 1,
 - 5 - q est un entier égal à 0, 1, 2 ou 3,
 - s est un entier égal à 0, 1, 2, 3, 4 ou 5,
 - t est un entier égal à 0, 1 ou 2.
 - $Y_3=Y_4$ représente C=C, C=N ou N=N,
 - si $r = 0$ alors X représente O, S, NR_{18} , CR_{20} ,
 - 10 - si $r = 1$ alors X représente CR_{20} ,
 - R_{15} et R_{18} ont la même définition que R_1 définie ci-dessus,
 - R_{18} , R_{17} , R_{19} , R_{20} et R_{21} ont la même définition que R_2 définie ci-dessus,
 - V'' représente un anion organique ou minéral,
- 15 avec la condition que dans la formule (I) un des groupes A_1 , Z_2 et A_3 est un groupe cationique.

2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle les radicaux R_1 , R_3 et R_5 sont choisis parmi un radical alkyle ou alcényle en C_1-C_4 pouvant être substitué par un ou plusieurs substituants hydroxy, amino éventuellement substitué, carboxyl ;
- 20 un radical phényle pouvant être substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes, un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 , alkoxy en C_1-C_4 , amino, hydroxy, trifluorométhyle, alkylamino en C_1-C_4 , carboxy ou sulfonyle ; un radical benzyle pouvant être substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes, un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 , alkoxy en C_1-C_4 , amino, trifluorométhyle ;
- 25 un hétérocycle choisi parmi l'imidazole, le thiazole, la pyridine ou la pyrimidine ; un radical $(CH_2)_p-T-(CH_2)_q-V_1R'$ où p et q sont entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3, R' représente H ou méthyle et T et V_1 désignent indépendamment un atome d'oxygène ou un radical NR'' avec R'' désignant un hydrogène ou un méthyle.

3. Composition selon la revendication 2 dans laquelle R_1 , R_3 et R_5 sont choisis parmi les radicaux méthyle ; éthyle ; hydroxyéthyle ; aminoéthyle ; carboxyméthyle ; carboxyéthyle ; phényle ; benzyle ; les hétérocycles choisis parmi pyridyle, imidazolyle, pyrimidinyle.

5 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle R_1 et R_3 sont choisis parmi les groupes méthyle ; éthyle ; phényle ; hydroxyéthyle ; aminoéthyle ; carboxyméthyl ; carboxyéthyle.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans laquelle les radicaux R_2 , R_4 et R_6 sont choisis parmi un atome d'hydrogène ; un radical
10 alkyle ; un radical alkyle substitué par un ou plusieurs hydroxy, amino ou un halogène ; un radical phényle pouvant être substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les radicaux alkyle, hydroxy, amino, alcoxy, carboxyle, trifluorométhyle, sulfonique ; les radicaux benzyle ; les radicaux benzyles substitués par un alcoxy, hydroxy ; un hétérocycle choisi parmi N-pyrrolidinyle, N-pipéridinyle, N-morpholine, N-
15 pipérazinyle ou N-imidazolyle ; un radical alcoxy ; un radical phosphonyl ; un radical siloxy ; un radical amino ; un radical (di)alkylamino en C_1 - C_4 ; un radical acyle ; un radical acylamino ; un radical sulfonamide ; un radical uréido ; un radical sulfonylamino.

6. Composition selon la revendication 5 dans laquelle R_2 , R_4 et R_6 sont
20 l'hydrogène ; un radical alkyle choisi parmi méthyle, éthyle ; un radical alkyle substitué choisi parmi trifluorométhyle ; hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, aminométhyle, aminoéthyle ; un benzyle ; un phényl éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux méthyle, hydroxy, amino, méthoxy ; 2-méthoxybenzyle ; 4-méthoxybenzyle ; 2-hydroxybenzyle ; 4-hydroxybenzyle ; un
25 hétérocycle choisi parmi pyrrolidinyle, pipéridinyle ; un radical méthoxy ; un radical acyle ; un radical amino ; un radical (di)alkylamino en C_1 - C_4 .

7. Composition selon la revendication 6 dans laquelle R_2 , R_4 et R_6 sont choisis parmi l'hydrogène ; méthyle ; éthyle ; trifluorométhyle ; phényle ; pyrrolidinyle ; méthoxy ; amino.

30 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle R_8 et R_8' sont choisis parmi un radical alkyle ou alcényle en C_1 - C_4 pouvant être substitué par un ou plusieurs substituants hydroxy, amino éventuellement

substitué, carboxyl ; un radical phényle pouvant être substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes, un ou plusieurs groupes alkyle en C₁-C₄, alkoxy en C₁-C₄, amino, hydroxy, trifluorométhyle, alkylamino en C₁-C₄, carboxy ou sulfonyl ; un hétérocycle choisi parmi l'imidazole, le thiazole, la pyridine ou la pyrimidine ; un radical (CH₂)_p-T-
 5 (CH₂)_q-V₁R' où p et q sont entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3, R' représente H ou méthyle et T et V₁ désignent indépendamment un atome d'oxygène ou un radical NR'' avec R'' désignant un hydrogène ou un méthyle.

9. Composition selon la revendication 8 dans laquelle R₈ et R'₈ sont choisis parmi les radicaux Hydrogène ; méthyle ; éthyle ; hydroxyéthyle ; aminoéthyle ;
 10 carboxyméthyle ; carboxyéthyle ; phényle ; les hétérocycles choisis parmi pyridynyle, imidazolyle, pyrimidinyle, de préférence parmi l'hydrogène ; méthyle ; éthyle ; phényle ; hydroxyéthyle ; aminoéthyle ; carboxyméthyl ; carboxyéthyle.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle B est choisi parmi un radical alkyle éventuellement substitué choisi parmi
 15 méthyle, éthyle, propyle ; hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, aminométhyle, aminoéthyle ; un méthoxybenzyle ; un hétérocycle choisi parmi pipérazinyle, de préférence parmi un radical méthyle ; éthyle ; propyle ; phényle ; pypérazinyle ; triazine.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃ et R₁₄ sont choisis parmi un hydrogène ; un radical
 20 alkyle ou alcényle en C₁-C₄ pouvant être substitué par un substituant hydroxy, amino éventuellement substitué ; un radical phényle pouvant être substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes, un ou plusieurs groupes alkyle en C₁-C₄, alkoxy en C₁-C₄, amino, hydroxy, trifluorométhyle, alkylamino en C₁-C₄, carboxy ou sulfonyl ; un radical benzyle pouvant être substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes, un ou
 25 plusieurs groupes alkyle en C₁-C₄, alkoxy en C₁-C₄, amino, trifluorométhyle ; un radical (poly)aminoalkyl en C₁-C₄ ; un radical (CH₂)_p-T-(CH₂)_q-V₁R' où p et q sont entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3, R' représente H ou méthyle et T et V₁ désignent indépendamment un atome d'oxygène ou un radical NR'' avec R'' désignant un hydrogène ou un méthyle, un radical sulfonyl.

30 12. Composition selon la revendication 11 dans laquelle R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃ et R₁₄ sont choisis parmi les radicaux méthyle ; éthyle ; isopropyle ; hydroxyéthyle ; aminoéthyle ; phényle ; benzyle ; les hétérocycles choisis parmi pyridynyle,

imidazolyle, pyrimidinyle, de préférence parmi les radicaux méthyle ; éthyle ; phényle ; hydroxyéthyle ; aminoéthyle ; carboxyméthyl ; carboxyéthyle.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans laquelle Z₁ est choisi parmi les radicaux imidazolinium, triazolinium, thiazolinium, pyridinium, pyridazinium éventuellement substitué sur les atomes de carbone du cycle par un méthyle, un méthoxy, un carboxy, un amino, un phényle, une pyrrolidine et sur l'atome d'azote par un méthyl, un 2-hydroxyethyl, un carboxyméthyl, un carboxyethyl.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle Z₂ est choisi parmi radicaux imidazolium, pyridinium, pyridazinium, pyrimidinium, pyrazinium

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 dans laquelle A₂ est choisi parmi les radicaux pyrazolyle, pyrrolyle, imidazolyle, triazolyle, thiadiazolyle, pyridazinyle, et pyrazinyle éventuellement substitué.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 dans laquelle A₁, A₃ représentent indépendamment l'un de l'autre un radical aniline, aminopyridinyle, aminopyridazinyle éventuellement substitué par un atome d'hydrogène, par un radical méthyle, éthyle, hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1,2-dihydroxypropyle, 2,3-dihydroxypropyle, aminométhyle, aminoéthyle, aminopropyle ; par un radical trifluorométhyle ; par un hétérocycle choisi parmi N-pyrrolidinyle, N-pipéridinyle, N-morpholine, N-pipérazinyle ou N-imidazolyle, par un radical alcoxy, par un radical phosphonyle, par un radical siloxy, par un radical 1,2-diaminoéthyle, par un radical 2,3-diaminopropyle, par un radical acyle, par un radical acylamino, par un radical sulfonamide, par un radical uréido, par un radical sulfonylamino.

17. Composition selon la revendication 16 dans laquelle A₁, A₃ sont choisis parmi les couples (A₁, A₃) suivants (radical aniline, radical aniline), (radical aniline, radical aminopyridinyle), (radical aminopyridinyle, radical aniline).

18. Composition selon la revendication 17 dans laquelle le couple (A₁, A₃) est le couple (radical aniline, radical aniline) éventuellement substitué par un radical méthyle, éthyle, ou par un radical hydroxyméthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, aminométhyle, 2-aminoéthyle, 1,2-diaminoéthyle, 2,3-diaminopropyle ou par un radical pyrrolidinyle,

pipéridinyle, ou par un radical méthoxy ; amino ; méthylamino ; diméthylamino ; 2-hydroxyéthylamino.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 comprenant de plus une base d'oxydation.

5 20. Composition selon la revendication 19 dans laquelle la base d'oxydation est choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

10 21. Composition selon l'une quelconque des revendications 19 ou 20 dans laquelle la ou les bases d'oxydation sont présentes en quantité comprise entre 0,001 et 10 %, de préférence entre 0,005 et 6 %.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 comprenant au moins un coupleur.

15 23. Composition selon la revendication 22 dans laquelle le coupleur est choisi parmi métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphthaléniques et les coupleurs hétérocycliques et leur sel d'addition avec un acide.

24. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 23 comprenant de plus un agent oxydant, de préférence le peroxyde d'hydrogène.

20 25. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé en ce qu'on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 18.

25 26. Procédé selon la revendication 25 dans lequel la composition tinctoriale contient un agent oxydant.

27. Procédé selon la revendication 26 dans lequel l'agent oxydant est mélangé au moment de l'emploi à la composition tinctoriale.

30 28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 25 ou 26 dans lequel l'agent oxydant est appliqué sur les fibres sous forme de composition oxydante simultanément ou séquentiellement à la composition tinctoriale.

35 29. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé en ce qu'on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, comprenant de plus au moins une base d'oxydation et optionnellement au moins un coupleur, en présence d'un agent oxydant.

30. Procédé selon la revendication 29 dans lequel l'agent oxydant est mélangé au moment de l'emploi à la composition tinctoriale.

31. Procédé selon la revendication 39 dans lequel l'agent oxydant est appliqué sur les fibres sous forme de composition oxydante simultanément ou
5 séquentiellement à la composition tinctoriale.

32. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dans lequel un premier compartiment contient une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 23 et un deuxième compartiment contient une composition oxydante.

10 33. Composés monoazoïques dicationiques de formule (I) ou (II) telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 18.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 603435
FR 0104537

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 3 578 386 A (KALOPISSIS GREGOIRE ET AL) 11 mai 1971 (1971-05-11) * revendications 1,3 *	1,25,33	A61K7/13 C09B44/16 C07D403/12 A61K31/501 A61K31/443
X	DE 41 28 490 A (BITTERFELD WOLFEN CHEMIE) 4 mars 1993 (1993-03-04) * page 2, ligne 1 - ligne 4; revendications 1,3 *	1,33	
X	GB 2 028 856 A (ICI LTD) 12 mars 1980 (1980-03-12) * page 5 - page 6; revendications 1,8 *	33	
X	US 3 649 162 A (JAMES DANIEL SHAW) 14 mars 1972 (1972-03-14) * colonne 8 - colonne 10; revendication 1; exemple 6 *	33	
X	DE 28 22 912 A (HOECHST AG) 29 novembre 1979 (1979-11-29) * page 14, ligne 30 - page 15, ligne 10 *	33	
X	GB 2 070 050 A (ICI LTD) 3 septembre 1981 (1981-09-03) * revendications 1,3 *	33	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
A	EP 0 714 954 A (CIBA GEIGY AG) 5 juin 1996 (1996-06-05) * exemples 1,21 *	1,25	A61K C09B
A	EP 0 962 219 A (OREAL) 8 décembre 1999 (1999-12-08) * revendications 1,17,20 *	1,25,32	
-/-			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 janvier 2002		Voyiazoglou, D-	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document Intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 603435
FR 0104537

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 050 (C-007), 16 avril 1980 (1980-04-16) & JP 55 022638 A (YAMAGUCHI HARUO), 18 février 1980 (1980-02-18) * abrégé *	1	
D,A	FR 2 741 798 A (OREAL) 6 juin 1997 (1997-06-06) * revendications 1,2,4,11-13 *	1,25,32, 33	
D,A	FR 1 584 965 A (OREAL) 9 janvier 1970 (1970-01-09) * page 7, colonne de droite, ligne 5 - ligne 10; revendication 1 *	1,25,33	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 janvier 2002		Voyiazoglou, D	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

3

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0104537 FA 603435**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 23-01-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3578386	A	11-05-1971	LU 53050 A	27-08-1968
			DE 1794404 A1	27-11-1975
			DE 1719377 A1	21-10-1971
			FR 1560664 A	21-03-1969
			GB 1211801 A	11-11-1970
			GB 1211802 A	11-11-1970
DE 4128490	A	04-03-1993	DE 4128490 A1	04-03-1993
GB 2028856	A	12-03-1980	DE 2933208 A1	06-03-1980
			FR 2434190 A1	21-03-1980
			IT 1123532 B	30-04-1986
			JP 55031883 A	06-03-1980
US 3649162	A	14-03-1972	AUCUN	
DE 2822912	A	29-11-1979	DE 2822912 A1	29-11-1979
GB 2070050	A	03-09-1981	AUCUN	
EP 0714954	A	05-06-1996	CA 2161947 A1	04-05-1996
			EP 0714954 A2	05-06-1996
			JP 8225538 A	03-09-1996
			US 5708151 A	13-01-1998
EP 0962219	A	08-12-1999	FR 2779055 A1	03-12-1999
			AU 722600 B2	10-08-2000
			AU 2808299 A	09-12-1999
			BR 9901829 A	30-05-2000
			CN 1237409 A	08-12-1999
			EP 0962219 A2	08-12-1999
			HU 9901746 A2	28-07-2000
			JP 11349458 A	21-12-1999
			PL 333399 A1	06-12-1999
			US 2002002748 A1	10-01-2002
JP 55022638	A	18-02-1980	AUCUN	
FR 2741798	A	06-06-1997	FR 2741798 A1	06-06-1997
			AU 1033597 A	27-06-1997
			BR 9607717 A	07-07-1998
			CA 2210328 A1	12-06-1997
			CN 1173126 A	11-02-1998
			CZ 9702600 A3	18-02-1998
			EP 0810851 A1	10-12-1997
			WO 9720545 A1	12-06-1997

EPO FORM P0485

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0104537 FA 603435**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 23-01-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2741798 A		HU 9801719 A2	28-10-1998
		JP 2974418 B2	10-11-1999
		JP 10502946 T	17-03-1998
		KR 242359 B1	02-03-2000
		NO 973498 A	30-09-1997
		PL 321265 A1	24-11-1997
		US 5980587 A	09-11-1999
		US 2001001333 A1	24-05-2001
FR 1584965 A	09-01-1970	LU 51804 A	25-03-1968
		CH 468188 A	15-02-1969
		DE 1617709 A1	14-10-1971
		GB 1174816 A	17-12-1969
		IT 943031 B	02-04-1973
		LU 50461 A1	16-08-1967
		NL 6702299 A	16-08-1967
		US 3578387 A	11-05-1971

EPO FORM P0485

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82